

5

HIGH CONCENTRATION TITANIUM DIOXIDE AQUEOUS DISPERSION

Veröffentlichungsnummer JP7257923
Veröffentlichungsdatum: 1995-10-09
Erfinder: OKUDA HARUO; FUTAMATA HIDEO; IIDA
MASANORI
Anmelder: ISHIHARA SANGYO KAISHA
Klassifikation:
- Internationale: **A61K8/00; A61K8/24; A61K8/25; A61K8/26;**
A61K8/29; A61Q17/04; C01B25/38; C01G23/047;
C09C1/36; C09D5/00; C09D5/32; A61K8/00;
A61K8/19; A61Q17/04; C01B25/00; C01G23/00;
C09C1/36; C09D5/00; C09D5/32; (IPC1-7):
A61K7/42; C01G23/047; C01B25/38; C09C1/36;
C09D5/32
- Europäische:
Anmeldenummer: JP19940071365 19940315
Prioritätsnummer(n): JP19940071365 19940315

Datenfehler hier melden

Zusammenfassung von **JP7257923**

PURPOSE:To obtain a high concentration dispersion capable of showing sufficient performance and enhance the efficiency of blending, simplified process and improved safety by preparing an aqueous dispersion of a super fine particulate titanium dioxide by using water as a dispersion medium and condensed phosphate as a dispersant. **CONSTITUTION:**The dispersion is obtained by using water as the dispersion medium, adding 50-70wt.% super fine particulate titanium dioxide having 10-100nm average particle diameter thereinto and blending 0.5-5% condensed phosphate to the super fine particulate titanium dioxide as the dispersant to mix and disperse. As the condensed phosphate, at least one kind of sodium hexametaphosphate, sodium tetrapolyphosphate, sodium tripolyphosphate and sodium pyrophosphate is used.

Daten sind von der **esp@cenet** Datenbank verfügbar - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-257923

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/047				
C 0 1 B 25/38				
C 0 9 C 1/36	P A V			
C 0 9 D 5/32	P R B			
// A 6 1 K 7/42				

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平6-71365	(71) 出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月15日	(72) 発明者	奥田 晴夫 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内
		(72) 発明者	二又 秀雄 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内
		(72) 発明者	飯田 正紀 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(54) 【発明の名称】 高濃度二酸化チタン水性分散体

(57) 【要約】

【目的】 化粧料、塗料、繊維などの用途適用系での紫外線防止（遮蔽）剤として有用な可視部透明性と紫外線遮蔽能に優れた超微粒子二酸化チタンよりなる高濃度二酸化チタン水性分散体を提供する。

【構成】 分散媒として水、超微粒子二酸化チタンおよび縮合リン酸塩を含んでなる高濃度二酸化チタン水性分散体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】分散媒としての水、超微粒子二酸化チタンおよび縮合リン酸塩を含んでなる高濃度二酸化チタン水性分散体。

【請求項2】超微粒子二酸化チタンを、50～70重量%含有してなる請求項1記載の高濃度二酸化チタン水性分散体。

【請求項3】縮合リン酸塩が、超微粒子二酸化チタンの重量基準で0.5～5%である請求項1記載の高濃度二酸化チタン水性分散体。

【請求項4】超微粒子二酸化チタンが、平均粒子径10～100nmである請求項1記載の高濃度二酸化チタン水性分散体。

【請求項5】超微粒子二酸化チタンが、アルミニウム、珪素、ジルコニウム、チタン、亜鉛およびスズの少なくとも1種の酸化物または含水酸化物で被覆されている請求項1記載の高濃度二酸化チタン水性分散体。

【請求項6】縮合リン酸塩が、ヘキサメタリン酸ナトリウム、テトラボリリン酸ナトリウム、トリボリリン酸ナトリウムおよびピロリン酸ナトリウムの少なくとも1種である請求項1記載の高濃度二酸化チタン水性分散体。

【請求項7】請求項1～6いずれか記載の高濃度二酸化チタン水性分散体を使用した紫外線遮蔽性化粧料。

【請求項8】請求項1～6いずれか記載の高濃度二酸化チタン水性分散体を使用した紫外線遮蔽性医薬品。

【請求項9】請求項1～6いずれか記載の高濃度二酸化チタン水性分散体を使用した紫外線遮蔽性塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超微粒子二酸化チタンの高濃度水性分散体およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】超微粒子二酸化チタンは、透明性の高い紫外線遮蔽剤として、塗料、化粧品、化学繊維に利用されている。しかし、一般に、超微粒子二酸化チタンは、一次粒子径が、0.1μm以下と非常に小さいため、凝集した粗大粒子となっているものが多く、本来の紫外線遮蔽能、可視部透明性が十分に発揮されていないことが多い。このような問題を改善するために、例えば特開平2-212315公報には、水、針状二酸化チタン粒子、及びボリカルボン酸又はその塩である分散剤からなる二酸化チタン水性分散体が提案されている。しかしながら、前記水性分散体は、実質的な二酸化チタン含有率を重量基準で50%以上にしようとすると、高粘度になり、取扱いが非常に困難となるため、二酸化チタン含有量を50%未満にせざるを得ない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般に、原材料に含まれる有効成分の含有率が低いほど、最終製品への添加量が制限されると共に、有効成分当たりの輸送コストが大

2

きくなる。従って、二酸化チタン水性分散体においても、有効成分である二酸化チタンの含有率はできるだけ高いほうが望ましい。本願発明は、超微粒子二酸化チタン粒子が高度に分散され、かつ高濃度で含まれる二酸化チタン水性分散体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、超微粒子二酸化チタン粒子が高度によく分散し、かつ高濃度で含まれる二酸化チタン水性分散体を得るべく種々検討した。その結果、縮合リン酸塩を分散剤として使用することで、実質的に超微粒子二酸化チタンを50%以上含有する水性分散体を得られ、このものは、超微粒子二酸化チタンの優れた可視光透明性や紫外線遮蔽性能を、用途適用系で十分発揮し得るとともに、当該配合調製作業の効率化、工程簡略化、安全性などを一層好ましいものとする事の知見を得、本発明を完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、

1. 分散媒としての水、超微粒子二酸化チタンおよび縮合リン酸塩を含んでなる高濃度二酸化チタン水性分散体。

2. 超微粒子二酸化チタンを、50～70重量%含有してなる前記1の高濃度二酸化チタン水性分散体。

3. 縮合リン酸塩が、超微粒子二酸化チタンの重量基準で0.5～5%である前記1の高濃度二酸化チタン水性分散体。

4. 超微粒子二酸化チタンが、平均粒子径10～100nmである前記1の高濃度二酸化チタン水性分散体。

5. 超微粒子二酸化チタンがアルミニウム、珪素、ジルコニウム、チタン、亜鉛およびスズの少なくとも1種の酸化物または含水酸化物で被覆されている前記1の高濃度二酸化チタン水性分散体。

6. 縮合リン酸塩が、ヘキサメタリン酸ナトリウム、テトラボリリン酸ナトリウム、トリボリリン酸ナトリウムおよびピロリン酸ナトリウムの少なくとも1種である前記1の高濃度二酸化チタン水性分散体。

7. 前記1～6いずれか記載の高濃度二酸化チタン水性分散体を使用した紫外線遮蔽性化粧料。

8. 前記1～6いずれか記載の高濃度二酸化チタン水性分散体を使用した紫外線遮蔽性医薬品。

9. 前記1～6いずれか記載の高濃度二酸化チタン水性分散体を使用した紫外線遮蔽性塗料。

【0006】本発明において使用する超微粒子二酸化チタンは、種々の方法によって製造し得るが、例えば四塩化チタン水溶液をアルカリで中和加水分解し、得られた含水二酸化チタンを焼成するか、あるいは含水二酸化チタンを水酸化ナトリウムで加熱処理し、得られた反応生成物を酸で加熱熟成して得ることができる。このものは、さらに必要に応じて焼成して粒子径や粒子形状の調整、さらに耐候性の向上をはかってもよい。また硫酸チタン水溶液や四塩化チタン水溶液を加熱加水分解して得

られた含水二酸化チタンを酸で解膠処理したものや、このものをさらに焼成したものであってもよい。さらに超微粒子二酸化チタンは、親和性や耐光性の向上をはかるべく、例えばアルミニウム、珪素、ジルコニウム、チタン、亜鉛およびスズの少なくとも1種の酸化物または含水酸化物で被覆してもよい。

【0007】二酸化チタン水性分散体における超微粒子二酸化チタンの含有率は、種々の用途適用系での配合調製時の添加量の自由度、輸送コスト等の面より、できるだけ高いほうが望ましい。本発明の二酸化チタン水性分散体は、縮合リン酸塩の存在下で分散することにより、実質的に超微粒子二酸化チタンを50重量%以上含有させることができる。しかしながら、70重量%を超えるようなあまりに高濃度にしようとする、粘度が高くなったり、流動性を失ったりして、取扱が困難になり易い。

【0008】本発明において使用する縮合リン酸塩は、種々のものを使用するが、例えばピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸、ヘキサメタリン酸等の縮合リン酸のアルカリ金属塩である。縮合リン酸塩は、二酸化チタンの重量基準で0.5~5%、好ましくは1~1.2%配合することによって、分散性、粘度、安定性等の点で良好な水性分散体が得られる。概ね、二酸化チタンの比表面積が大きいほど、また、表面被覆剤の量が多いほど、縮合リン酸塩の最適配合量は多くなる。また、超微粒子二酸化チタンの製法、表面被覆剤の種類によっても縮合リン酸塩の最適配合量は異なってくる。縮合リン酸塩は、1種のものに限定する必要はなく、2種以上のものを組み合わせて使用してもよい。

【0009】本発明の二酸化チタン水性分散体には、必要に応じて防腐剤、例えばアルキルパラベン等を添加することができる。

【0010】次に、本発明の二酸化チタン水性分散体の製造方法の製造方法について述べる。本発明の二酸化チタン水性分散体は、縮合リン酸塩、水性媒液及び超微粒子二酸化チタンを、種々の方法によって分散させることによって得られるが、例えば羽根型攪拌機、ディスペー、ホモミキサー等を用いて予備混合したのち、サンドミル、ペブルミル、ディスクミル等の粉砕機を用いて、超微粒子二酸化チタンを分散せしめることによって調製することができる。前記において、予備混合法としては、先ず水性媒液に分散剤を溶解し、次いで超微粒子二酸化チタンを投入、混合する方法、あるいは、予め分散剤粉末と超微粒子二酸化チタン粉末を乾式混合し、これを水性媒液に投入、混合する方法を適宜選択できる。また、超微粒子二酸化チタンは、その製造工程途中の仕上げ乾燥前のケーキを使用してもよい。この場合、乾燥による強い凝集を避けることができ、分散体製造時の粉砕工程を簡略化できる。前記の超微粒子二酸化チタンの分散に際しては、粉砕機の種類、粉砕メディアの選

定、最適粉砕条件の設定が、高度な分散体を調製する上で重要である。例えば縦型、横型のサンドミルで直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて粉砕するのが望ましい。

【0011】このようにして得られた高濃度超微粒子二酸化チタン水性分散体は、超微粒子二酸化チタンを高い濃度で含有するため、従来の超微粒子二酸化チタン水性分散体に比べて、輸送コストを大幅に節減できる上に、塗料、化粧品といった用途適用系での添加量範囲を拡大し易い。

【0012】本発明の二酸化チタン水性分散体は、超微粒子二酸化チタンを高濃度に含有しかつ優れた分散安定性を有するものであり、透明性の高い紫外線遮蔽剤として塗料、繊維、化粧品などに、広くかつ有効に利用可能な材料である。本発明の高濃度超微粒子二酸化チタン水性分散体を日焼け止め化粧品として利用する場合には、例えば油性成分、保湿剤、界面活性剤、顔料、香料、防腐剤、水、アルコール類、増粘剤等と配合し、ローション状、クリーム状、ペースト状、スティック状、乳液状など、各種の形態で用いることができる。

【0013】紫外線防止用塗料として利用するには、例えばポリビニルアルコール樹脂、塩ビ酢ビ樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、アクリルースチレン共重合体、繊維素樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂などに配合され、水性溶媒中で分散される。

【0014】

【実施例】

実施例1

四塩化チタン水溶液 (TiO_2 200g/l) を室温に保持しながら、水酸化ナトリウム水溶液で中和してコロイド状の非晶質水酸化チタンを析出させ、その後熟成してルチル型の微小チタニアゾルを得た。このゾルを濾過、洗浄した後600℃で3時間焼成し、流体エネルギーミルで粉砕して平均粒子径40nmの超微粒子二酸化チタン粉末を得た。この超微粒子二酸化チタン粉末60重量部とピロリン酸ナトリウム0.4重量部を乳鉢で混合した後、精製水39.6重量部に投入し、ディスペーで混合した。次に、これを直径0.5mmのジルコニアビーズを粉砕メディアとして用い、サンドミルで粉砕したところ、pH8.2の水性分散体(A)を得た。

【0015】実施例2

実施例1の超微粒子二酸化チタン粉末を水中に分散させてサンドミルで湿式粉砕して超微粒子二酸化チタンスラリー (TiO_2 200g/l) とした。このスラリーを70℃に加熱した後よく攪拌しながらアルミン酸ナトリウムを Al_2O_3 として TiO_2 重量基準で2%添加し、引き続き熟成してアルミニウムの水和酸化物を該二酸化チタン粒子上に沈殿、被覆させた。その固形分を濾

5

過、洗浄し、洗浄ケーキを乾燥した後ハンマータイプミルで粉碎して超微粒子二酸化チタン粉末を得た。この超微粒子二酸化チタン粉末60重量部とヘキサメタリン酸ナトリウム0.6重量部を乳鉢で混合した後、精製水39.4重量部に投入し、ディスパーで混合した。次に、これを直径0.5mmのジルコンビーズを粉碎メディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、pH8.6の水性分散体(B)を得た。

【0016】比較例

実施例2の超微粒子二酸化チタンスラリー(TiO₂ 200g/l)を70℃に加熱した後よく攪拌しながらケイ酸ナトリウムをSiO₂としてTiO₂重量基準で4%添加し、引き続き熟成してケイ素の水和酸化物を該二酸化チタン粒子上に沈殿、被覆させた。さらに、このスラリーをよく攪拌しながら、アルミン酸ナトリウムをAl₂O₃としてTiO₂重量基準で2%添加し、引き続き熟*

(1) ステアリン酸	3.5重量部
(2) サラシミツロウ	5.0重量部
(3) セタノール	5.0重量部
(4) スクワラン	20.0重量部
(5) モノステアリン酸グリセリン	3.5重量部
(6) ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート	2.5重量部
(7) 超微粒子二酸化チタン水性分散体	TiO ₂ として6.0重量部
(8) メチルパラベン	0.1重量部
(9) グリセリン	17.0重量部
(10) トリエタノールアミン	1.5重量部
(11) 精製水	残部
(12) 香料	0.3重量部

成分(1)～(7)を80℃で加熱混合したものを、成分(8)～(11)を80℃で加熱混合したものに加え、ホモキサーでよく混合し、強く攪拌する。45℃付近で(12)を添加し日焼け止めクリームを調製した。

【0019】評価方法

※

【表1】

	試料	粘度(cp)	試料を配合した日焼け止めクリームの透過率(%)		
			可視光領域 (550nm)	紫外線A領域 (360nm)	紫外線B領域 (308nm)
実施例1	A	370	77.2	12.5	6.1
実施例2	B	230	79.1	11.8	4.2
比較例	C	2800	80.3	15.6	9.4

【0021】

【発明の効果】本発明の超微粒子二酸化チタン水性分散体は、超微粒子二酸化チタン濃度を50重量%以上の高濃度においても粘度を低く抑えることができるものであ

6

*成してアルミニウムの水和酸化物を該二酸化チタン粒子上に沈殿、被覆させた。その固形分を濾過、洗浄し、洗浄ケーキを乾燥した後ハンマータイプミルで粉碎して超微粒子二酸化チタン粉末を得た。この超微粒子二酸化チタン粉末40重量部とカルボキシビニルポリマー4重量部を乳鉢で混合した後、精製水56重量部に投入し、ディスパーで混合した。次に、これを直径0.5mmのジルコンビーズを粉碎メディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、pH6.0の水性分散体(C)を得た。

【0017】試験例1

超微粒子二酸化チタン水性分散体の粘度を、円錐平板型回転粘度計を用いて測定した。

【0018】試験例2

超微粒子二酸化チタン水性分散体を下記の処方で配合して日焼け止めクリーム(O/Wエマルジョン)を得た。

※上記クリームを石英ガラス板上に12μmとなるように塗布し、分光光度計にて750～300nmの透過率を測定した。以上の試験・評価結果を表1に示した。

【0020】

り、①紫外線遮蔽剤として塗料、化粧品といった用途適用系へ添加する際の添加量の制限が緩和される、②二酸化チタンあたりの輸送コストが安くなり、経済的に有利であるなど、優れた効果を発現する。